

## Bibliographic Information

**Separation of dichlorobenzene isomers.** (Hodogaya Chemical Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1983), 3 pp. CODEN: JKXXAF JP 58174333 A2 19831013 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 82-57306 19820408. CAN 100:67971 AN 1984:67971 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

## Patent Family Information

<u>Patent No.</u> <u>No.</u>	<u>Kind</u> <u>Date</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
JP 58174333 1982-57306	A2 19820408	19831013	JP

Priority Application

JP 1982-57306	19820408
---------------	----------

## Abstract

Extractive distn. of a mixt. of 1,3- and 1,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> with anilines RnC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-nNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> (R = Me, Et, Cl, MeO; n = 0-2; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H, Me, Et) as the extn. solvents gave 1,3-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. Recovery of the solvent from the ext. gave 1,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—174333

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 17/38  
25/08

識別記号

庁内整理番号  
7375—4H  
7248—4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月13日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ ジクロロベンゼン異性体の分離方法

保土ヶ谷化学工業株式会社中央  
研究所内

⑯ 特 願 昭57—57306

⑰ 発 明 者 平出博昭

⑱ 出 願 昭57(1982)4月8日

東京都北区王子6丁目2番30号

⑲ 発 明 者 神保進

保土ヶ谷化学工業株式会社中央  
研究所内

東京都北区王子6丁目2番30号

保土ヶ谷化学工業株式会社中央  
研究所内

⑳ 出 願 人 保土ヶ谷化学工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目4番2  
号

㉑ 発 明 者 伊藤雅美

東京都北区王子6丁目2番30号

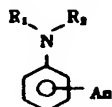
明 細 書

1. 発明の名称

ジクロロベンゼン異性体の分離方法

2. 特許請求の範囲

1,3-ジクロロベンゼンおよび1,4-ジクロロベンゼンを含む混合物から、抽出溶剤として一般式



(式中、 $R_1$ および $R_2$ は同一でも異なつていてもよく、水素原子、メチル基またはエチル基を示し、 $Aa$ はハロゲン原子、メチル基、エチル基またはメトキシ基を示し、 $\alpha$ は0~2の整数である)で表わされるアニリン誘導体から選ばれた一種以上を添加して抽出蒸留を行ない1,3-ジクロロベンゼンを分離し、次いで1,4-ジクロロベンゼンを該抽出溶剤から蒸留分離することを特徴とするジク

ロロベンゼン異性体の分離方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は特定の溶剤を用いる抽出蒸留方法によつてジクロロベンゼン異性体混合物の中で極めて分離が困難な1,3-体と1,4-異性体とをそれぞれ高純度で効率よく分離する方法に関する。

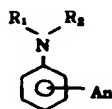
周知のようにジクロロベンゼンは、ベンゼンの塩素化によつて製造されるが、その際1,2-、1,3-および1,4-体の3種類の異性体の生成はさけることができない。このジクロロベンゼンから各異性体を単離する場合、それぞれの物性値から明らかなように1,2-ジクロロベンゼンは、1,3-および1,4-ジクロロベンゼンと比較し沸点差が大きいため容易に通常の蒸留方法によつて分離することができる。しかし1,3-体と1,4-体とは、沸点差が10℃しかないため通常の蒸留によつて両者を分離するには膨大な精留塔を必要とし、工業的には不可能である。

最近の分離方法として抽出蒸留方法が知られているが、その例として 開昭50-19722号

がある。この方法は添加溶剤として誘電率が20より大きく、かつ双極子能率が30デバイより大きい中性極性有機溶剤を用いているが、この溶剤は毒性の点で懸念のあるものがある。また 開昭54-160322号では、スルホラン、デシルアルコール、オルソクレゾール、メタクレゾールまたはパラクレゾールを用いて抽出蒸留を行う方法が開示されている。しかしながらこれらの溶剤は相対蒸発係数すなわち比揮発度、臭気および取扱上に懸念がある。

本発明者等はこれらの懸念を克服すべく鋭意検討の結果、1,3-ジクロロベンゼンと1,4-ジクロロベンゼンとを分離するのに有効な抽出蒸留の添加溶剤を見出し本発明を完成した。

すなわち本発明は、1,3-ジクロロベンゼンおよび1,4-ジクロロベンゼンを含む混合物から、一般式



ン等を挙げることができる。

本発明方法は該抽出溶剤を用いることにより1,3-体と1,4-体の比揮発度を高くすることができるため、両者の分離が極めて容易となる。従つて両異性体をそれぞれ99%を超える高純度で単離することを可能にした。このことは次に示す本発明方法の抽出溶剤を添加した場合の両異性体の比揮発度値から明らかである。

1,3-体と1,4-ジクロロベンゼンの両異性体を等量含む混合物に、該抽出溶剤を添加（溶剤/ジクロロベンゼンのモル比は4に設定）して、95 mmHgの減圧下で比揮発度を測定した結果を次に示す。

（式中、 $R_1$ および $R_2$ は同一でも異なつていてもよく、水素原子、メチル基またはエチル基を示し、 $A$ はヘロゲン原子、メチル基、エチル基またはメトキシ基を示し、 $n$ は0~2の整数である）で表わされるアニリン誘導体から選ばれた一種以上を添加して抽出蒸留を行ない1,3-ジクロロベンゼンを分離し、次いで1,4-ジクロロベンゼンを該抽出溶剤から蒸留分離することの特徴とするジクロロベンゼン異性体の分離方法に関する。

本発明方法において用いる抽出溶剤のアニリン誘導体としては、例えばアニリン、 $N$ -メチルアニリン、 $N,N$ -ジメチルアニリン、 $N$ -エチルアニリン、 $N,N$ -ジエチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、2-エチルアニリン、4-エチルアニリン、2,3-ジメチルアニリン、2,5-ジメチルアニリン、2,4-ジメチルアニリン、2-メトキシアニリン、4-メトキシアニリン、2-クロルアニリンおよび3-クロルアニリン、4-メチル-2-エチルアニリン、2-メチル-4-エチルアニリン

溶 剤	1,3-および1,4-ジクロロベンゼンの比揮発度
アニリン	1.14
$N$ -メチルアニリン	1.15
$N,N$ -ジメチルアニリン	1.11
$N$ -エチルアニリン	1.15
$N,N$ -ジエチルアニリン	1.09
2-メチルアニリン	1.13
3-メチルアニリン	1.12
4-メチルアニリン	1.16
2-エチルアニリン	1.14
4-エチルアニリン	1.12
2,3-ジメチルアニリン	1.15
2,5-ジメチルアニリン	1.14
2,4-ジメチルアニリン	1.16
2-メトキシアニリン	1.14
4-メトキシアニリン	1.11
2-クロルアニリン	1.08
3-クロルアニリン	1.08

本発明で用いる抽出溶剤の量は1,3-体および1,4-ジクロロベンゼンの混合物に対して任意の割合で選ぶことができるが、溶剤の性質および抽出蒸留装置効率により決められ、本発明方法を経済的に実施するためには好ましくは1~4モル比である。

抽出蒸留の際の減圧度は、特に制限はされないが大気圧下で実施した場合、比揮発度の低下、溶剤の安定性および経済性などに影響を与えるため減圧下で行なうのが好ましい。

本発明の方法は、先ず1,3-ジクロロベンゼンを分離する通常の抽出蒸留と、次いで抽出溶剤から1,4-ジクロロベンゼンを分離する一般的な蒸留工程とからなる。この実施態様の1例を末尾の添付図面によつて説明する。

充填物としてボールリングを充填した直径150mm、高さ5mの抽出蒸留塔①に経路⑥より1,3-ジクロロベンゼンと1,4-ジクロロベンゼンの両異性体を含む混合物を供給し、塔頂の経路④から該抽出溶剤を供給する。抽出分離された1,3-ジ

クロロベンゼンの蒸気は経路④を通り、コンデンサー⑤で凝縮され、その一部は還流比2.5で経路⑦を通り塔頂へ還流される。残りの一部は経路⑧より高純度の製品1,3-ジクロロベンゼンとして取り出される。

塔底液の組成は殆んどが該抽出溶剤と1,4-ジクロロベンゼンから成っている。そして蒸留塔⑩はリボイラー⑨で加熱されている。

塔底液は経路⑨を経て、充填物としてボールリングを充填した直径75mm、高さ3mの蒸留塔⑩へ供給される。

純度98%以上の1,4-ジクロロベンゼン蒸気は経路⑪を通り、コンデンサー⑫で凝縮され、還流比5でその一部は塔頂へ還流される。残りの一部は経路⑬より高純度の製品1,4-ジクロロベンゼンとして取り出される。この蒸留に必要な熱量はリボイラー⑨によつて供給される。

塔底液は殆んどが該抽出溶剤から成っており、経路⑭を通して循環使用され、一部追加用の新しい該抽出溶剤と共に⑥より抽出蒸留塔①へ供給さ

れる。

以下実施例をあげて説明する。

#### 実施例

上述(末尾に示した図面)の装置を用いて、1,3-体と1,4-体の等量混合物からなるジクロロベンゼンを12kg/時の流量で、抽出溶剤の4-メチルアニリンを35kg/時の流量で塔頂から抽出蒸留塔に供給し、減圧度96mmHg、還流比5.0で抽出蒸留し、純度92.0%の1,3-ジクロロベンゼンを単離した。

塔底液は次の蒸留塔で、減圧度96mmHg、還流比1.0で蒸留し、純度92.5%の1,4-ジクロロベンゼンを得た。なおこの蒸留塔底液は純4-メチルアニリンで抽出蒸留に循環使用した。

#### 4. 図面の簡単な説明

添付の図面は本発明方法を実施するためのフローシートである。

図中①は抽出蒸留塔を、⑩は蒸留塔を示す。

富士谷化学工業 株式会社

